

JP 07179750 A WPI.txt

AN 1995-281103 [37] WPIDS  
 DNC C1995-126891  
 TI Polyamide resin moulded prod. useful for high breakage resistance -  
 comprises carbon black with specific low hydrogen ion concn. index and  
 specified high volatile matter content, for high elongation.  
 DC A23 E36  
 PA (ASAHI) ASAHI KASEI KOGYO KK  
 CYC 1  
 PI JP 07179750 A 19950718 (199537)\* 6p C08L077-00 <--  
 ADT JP 07179750 A JP 1993-328747 19931224  
 PRAI JP 1993-328747 19931224  
 IC ICM C08L077-00  
 ICS C08K003-04  
 AB JP 07179750 A UPAB: 19950921  
 The product contains:  
 (a) 0.05 to 5 pts.wt. of carbon black with a hydrogen ion concn.  
 index of 3 or lower and a volatile matter content of 10% or higher (JIS  
 K-6221) per  
 (b) 100 pts.wt. of polyamide resin.  
 The polyamide resin includes homopolymer such as nylon 6, 66 and 46,  
 copolymer and blend thereof, polymer alloy such as nylon 6-rubber and  
 nylon 66-modified polyphenylene ether and copolymer with aromatic nylon  
 such as 6T-6 and 6T-66.  
 The moulded product has a relative viscosity of 1.5 to 10, pref. 2 to  
 5 (JIS K-6810).  
 USE - Used as a polyamide resin moulded prod..  
 ADVANTAGE - The carbon black-contg. polyamide resin moulded product  
 has high elongation and excellent resistance to breaking and cracking in  
 use without causing surface clouding and colouration of other moulded  
 products which come in contact with it.  
 Dwg. 0/0  
 FS CPI  
 FA AB; DCN  
 MC CPI: A05-F01B1; A08-M09B; A08-R03; E31-N04D

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-179750

(43) 公開日 平成7年(1995)7月18日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 77/00	KKQ			
C 0 8 K 3/04				

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平5-328747	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成5年(1993)12月24日	(72) 発明者	服部 嘉浩 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
		(72) 発明者	木戸 敏郎 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
		(72) 発明者	原田 洋 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 カーボンブラック含有ポリアミド樹脂成形品

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、カーボンブラック含有ポリアミド樹脂成形品に関し、特に伸びに優れた黒色成形品を提供することである。

【構成】 ポリアミド樹脂100重量部に対し、水素イオン濃度指数3以下、かつ揮発分10%以上のカーボンブラック0.05~5重量部を含有することを特徴とするポリアミド樹脂成形品。

1.

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミド樹脂100重量部に対し、水素イオン濃度指数3以下、かつ揮発分10%以上のカーボンブラック0.05～5重量部を含有することを特徴とするポリアミド樹脂成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はカーボンブラック含有ポリアミド樹脂成形品に関し、特に伸びに優れた黑色成形品を提供することである。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリアミド樹脂に、耐候性の付与、製品の色別、等の目的からカーボンブラックを配合し、成形品にすることはよく知られている。しかしながらカーボンブラックを配合すると、一般にポリアミド樹脂成形品の耐候性の改善、製品の色別、等の目的は達せられるものの、着色前のポリアミド樹脂成形品に比べて伸びが急激に低下し、成形品形状によっては使用中に折れや割れが起こりやすくなると言う欠点がある。

【0003】 この問題を解消するために、カーボンブラックに特殊な染料を併用しようとする提案（例えば、特公昭60-43379号公報）や、分散剤として高級脂肪酸アミドを使用する（特開昭61-55146号公報）提案がなされている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、特公昭60-43379号公報の提案では確かに伸びの改善は見られるものの、染料を使用していることから、耐候性はもちろんの事、成形品表面が使用雰囲気下によっては曇ったり、接触している他の成形品を着色してしまうと言う問題がある。

【0005】 また、特開昭61-55146号公報の提案では伸びが期待する程、十分でない。すなわち本発明が解決しようとする問題点は、耐候性が悪くなったり、成形品表面が使用中に曇ったり、また接触している他の成形品を着色してしまうと言う染料を使用せずに、優れた伸びを有するポリアミド樹脂成形品を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者等はかかる問題を解決すべく、鋭意研究を進めた結果、ポリアミド樹脂100重量部に対し、水素イオン濃度指数（以後PHと云う）3以下、かつ揮発分10%以上のカーボンブラック0.05～5重量部を含有することを特徴とするポリアミド樹脂成形品に至った。

【0007】 本発明を更に詳しく述べると、ポリアミド樹脂に、JIS K6221にて測定した時の、PHが3以下で、かつ揮発分が10%以上のカーボンブラックを含有した成形品の伸びが、着色前のポリアミド樹脂成形品のそれと同等もしくはそれ以上になることを見い出

2

した。本発明で云うポリアミド樹脂としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン46等の単一ポリマー及びコポリマー、ブレンド物、またナイロン6/ゴム、ナイロン66/ゴム、ナイロン66/変性PPE等のポリマーアロイ物、ナイロン6T/6、ナイロン6T/66、等の芳香族ナイロンとのコポリマー、ブレンド物等が挙げられる。

【0008】 これらのポリアミド樹脂の中で、特にその影響を受けやすい、ナイロン6、ナイロン66等に有用である。これらのポリアミド樹脂成形品はJIS K6810で測定される相対粘度が1.5～10の範囲の射出成形品、押出成形品等に適用される。好ましくは、相対粘度2～5の範囲の射出成形品に適用される。

【0009】 ポリアミド樹脂成形品の相対粘度が1.5以下になると樹脂自体の伸びが低くなり、実用性に乏しい。一方相対粘度が10を越える成形品を作るのは難しく、また相対粘度が5を越える射出成形品を作るのも難しくなるので、この範囲が好ましいと云える。本発明で云うPHとは前述のように、JIS K6221にて測定した時に得られる数値である。

【0010】 本発明で云う揮発分とは、同様にJIS K6221にて測定した時に得られる数値である。本発明で云うカーボンブラックとはPHが3以下、かつ揮発分が10%以上のカーボンブラックで、好ましく用いられるカーボンブラックは化学的に酸化処理されたチャンネルブラック、ファーンズブラック、サーマルブラック等が挙げられる。

【0011】 更に詳細に述べると、化学的な酸化処理の方法としては、公知に実施されている硝酸による酸化処理、重クロム酸カリウムによる酸化処理等が挙げられる。特にこれらの方法で酸化処理されたチャンネルブラックが好ましい。本発明で云うカーボンブラック含有量は、ポリアミド樹脂ベレットに前記カーボンブラック及び一般的に使用されている分散剤、添着剤等の所定量をブレンドし、そのブレンド物を押出成形機中で熔融混練した後、ベレット化し、それをそのまま射出成形して、黑色成形品とする場合、またはポリアミド樹脂ベレットに前記カーボンブラック及び分散剤等を高濃度に配合、ブレンドした後、押出成形機で同様に熔融混練して押出し、マスターバッチベレットと成し、これを着色前のポリアミド樹脂ベレットに10～100倍程度に希釈、混合して射出成形し、黑色成形品とする場合等の成形品中のカーボンブラックの濃度を意味している。

【0012】 カーボンブラックの成形品中の含有量として、0.05重量部以下では目的の黒色度が発現されず、灰色っぽくなり、また5重量部以上では黒色度に変化がなくなり、要求性能及びコストの点で有用ではない。また本発明に於いては、分散剤は一般的に使用されている分散剤が使用でき、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム等の

高級脂肪酸金属塩、エチレンビスステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド等が挙げられる。

【0013】これらの一種又はそれ以上の混合物をカーボンブラック量に比例的に配合することができ、その含有量がポリアミド樹脂100重量部に対して、0.02～5重量部の時、伸びに対しても効果がある。分散剤0.02重量部以下では目的の伸びが十分出ないし、また5重量部以上では押出成形機での混練が不安定となり、時として目的の伸びが発現しない。

【0014】本発明のポリアミド樹脂成形品に、前記カーボンブラック及び分散剤を配合する時、慣習的に使われている添着剤、例えば流動パラフィン、ミネラルオイル、ポリエチレングリコール等の使用は何んら差つかえない。またポリアミド樹脂成形品の中に、熱安定剤、潤滑剤、等の添加剤やガラス繊維等の補強材、又ミネラルフィラー等の充填材が添加されていてもよい。

【0015】本発明のポリアミド樹脂成形品の製造は常法によって行なわれる。例えばポリアミド樹脂ベレットに、適当量のミネラルオイルを添加し、タンブラー等でまずブレンドし、次に予め予備ブレンドした本発明のカーボンブラックの所定量と分散剤の適量とをタンブラーに投入して、十分ブレンドする。しかる後、このブレンド物をポリアミド樹脂の融点以上に上げた押出成形機（例えば、池貝鉄工（株）製二軸押出成形機）内に入れて熔融混練し、押出してペレタイザーでカットし、ベレット化する。

【0016】このベレットを射出成形して成形品とする場合、またポリアミド樹脂に前記カーボンブラック及び分散剤等を高濃度に配合して押出し、マスターバッチベレットと成し、このベレットを着色前のポリアミド樹脂ベレットに、10～100倍程度に希釈して射出成形し、成形品とする場合等がある。本発明の成形品中のカーボンブラックの大きさは、成形品から厚み10 $\mu$ mの薄片を切り出し、顕微鏡下で観た時、20 $\mu$ m以上の塊りがないものが好ましい。

【0017】更に云えば、5 $\mu$ m以上の塊りがない方が伸びに対しては更に好ましい。このようにカーボンブラックが分散している成形品であれば、加工方法に限定されるものではない。

【0018】

【実施例1～4及び比較例1～4】ポリアミド樹脂としてナイロン66（旭化成工業（株）製、＜登録商標＞レオナ1300S、相対粘度2.8）ベレットを用い、添着剤として流動パラフィンを0.5重量部（樹脂100重量部に対し）混ぜてタンブラーでブレンドする。次に表1に示すPH、揮発分のカーボンブラックの所定量及び分散剤の所定量を加えてタンブラーで十分ブレンドする。

【0019】このブレンド物をPCM45mm押出成形機（池貝鉄工（株）製）のホッパーに入れ、シリンダー

温度275℃で熔融混練して、押出し、ペレタイザーでベレットにした。このベレット（マスターバッチ）を着色前のレオナ1300Sに20倍希釈して、射出成形機（日本製鋼所（株）製、J28SA-H）を用いてシリンダー温度280℃で射出成形し、測定用試験片（ASTM1号ダンベル）を作製した。

【0020】この試験片をDRY状態で、23℃、50%RH雰囲気下、引張試験機（インストロン社製、引張速度50mm/min）で引張り、伸びを調べた。その結果を表1に示すが、実施例の伸びは、比較例のカーボンブラックはもちろんのこと、着色前のナイロン66のそれに比べても伸びが大きく、効果が明らかである。

【0021】

【実施例5～6及び比較例5～8】ポリアミド樹脂をナイロン6（宇部興産（株）製、UBEナイロン1013B、相対粘度2.7）にし、実施例1と同様に、マスターバッチベレットを作り、また同様の方法で、射出成形及び引張り試験し、伸びを調べた。但し混練時のシリンダー温度は255℃に、また射出成形時のシリンダー温度は希釈ポリマーに合わせ、1013B：260℃、1300S：280℃で試験片を成形した。

【0022】これらの結果を表2に示す。この実施例に於いても、伸びは比較例はもちろんのこと、着色前のそれぞれのポリアミド樹脂成形品のそれ以上であり、効果が明らかである。

【0023】

【実施例7～10】

【比較例9～10】ポリアミド樹脂をナイロン6（UBEナイロン1013B）にし、カーボンブラックAを用いて、同様にマスターバッチを作り、ナイロン66（1300S）に希釈し、成形品中のカーボンブラック含有量を変えて射出成形し、引張り試験して伸びを調べた。

【0024】その結果を表3に示すが、ポリアミド樹脂成形品中のカーボンブラック含有量は0.05～5重量部が好ましいことがわかる。

【0025】

【実施例11～12及び比較例11】ポリアミド樹脂をナイロン66（1300S）にし、カーボンブラックA、Cを用いて、実施例1と同じ押出成形機で熔融混練し、押出して、ベレットを作った。このベレットをそのまま実施例1と同様に射出成形及び引張り試験し、伸びを比較した。

【0026】その結果を表4に示すが、実施例の伸びは比較例に比べて大きく、効果が明らかである。

【0027】

【実施例13～15及び比較例12】ポリアミド樹脂をナイロン66（1300S）にし、カーボンブラックAを用い、実施例1と同じ押出成形機で熔融混練し、押出してベレットを作った。この時、シリンダー温度を275℃から、285℃、265℃、255℃と変えた。こ

のペレットをそのまま実施例1と同様に射出成形及び引張り試験し、伸びを比較した。また成形品中のカーボンブラックの塊りの大きさを調べた。

\* 比較例に比べて大きく、またカーボンブラックの大きさも実施例では5 $\mu$ m以下であった。

【0029】

【0028】その結果を表5に示すが、実施例の伸びは\*

【表1】

	マスターバッチの内容						希釈品の内容			黒色成形品の
	カーボンブラック			カーボンブラック の配合量	分散剤の種 類と配合量	ポリマ樹脂 の種類	希釈 ポリマー	マスターバッチの 希釈倍率	成形品中の カーボンブラック量	引張り伸び (伸縮率 %)
	種類	PH	揮発分							
実施例-1	A	2.5	22	3重量部	EBS(+) 2重量部	1300S	1300S	20	0.15重量部	24.8
実施例-2	"	"	"	"	EBS 1.5重量部	"	"	"	"	23.9
実施例-3	B	3	15	"	"	"	"	"	"	27.4
実施例-4	"	"	"	"	ステアリン酸亜鉛 2重量部	"	"	"	"	28.0
比較例-1	C	6	2	"	"	"	"	"	"	14.6
比較例-2	D	3	3	"	EBS 2重量部	"	"	"	"	14.3
比較例-3	E	2	9	"	"	"	"	"	"	15.1
比較例-4	-	-	-	-	-	-	" (着色前)	-	-	23.8

(注) 表中の(\*)の化合物はステアリン酸亜鉛を意味し、以後この記号で表す。

【0030】

【表2】

	マ ス タ ー バ ッ チ の 内 容						希釈品の内容		黒色成形品の 引張り伸び (伸縮率,%)
	カーボンブラック			カーボンブラック の配合量	分散剤の種 類と配合量	ポリマ樹脂 の種類	希釈 ポリマー	成形品中の カーボンブラック量	
	種類	PH	揮発分						
実施例-5	A	2.5	22	3重量部	EBS 2重量部	1013B	1013B	0.15重量部	23.8
実施例-6	〃	〃	〃	〃	〃	〃	1300S	〃	26.2
比較例-5	C	6	2	〃	〃	〃	1013B	〃	15.0
比較例-6	〃	〃	〃	〃	〃	〃	1300S	〃	15.5
比較例-7	—	—	—	—	—	—	1013B (着色前)	—	26.6
比較例-8	—	—	—	—	—	—	1300S (着色前)	—	25.3

【0031】

【表3】

\*【0032】  
【表4】

	マ ス タ ー パ ッ チ の 内 容					希 釈 品 の 内 容		黒色成形品の 引張り伸び (ヤグ間 %)	成形品の 外観
	カーボンブラック		カーボナグ の配合量	分散剤の種 類と配合量	初加工油指 の種類	希釈 ポリマー	成形品中の カーボナグ量		
	種類	PH							
比較例-9	A	2.5	22	3重量部	EBS 2重量部	1013B	1300S 0.02重量部	26.0	黒さが低く、 カーッぱい
実施例-7	"	"	"	"	"	"	"	26.4	黒い
実施例-8	"	"	"	6重量部	EBS 4重量部	"	"	29.3	同上
実施例-9	"	"	"	"	"	"	"	25.3	同上
実施例-10	"	"	"	12重量部	EBS 8重量部	"	"	20.3	同上
比較例-10	"	"	"	"	"	"	"	14.5	同上

10

20

30

\*

	カーボンブラック			カーボンブラックの 配合量 (重量部)	分散剤の種類 と配合量 (重量部)	黒色成形品の 引張り伸び (チャック間 %)
	種類	PH	揮発分			
実施例-11	A	2.5	22	0.2	EBS 0.2	24.2
実施例-12	"	"	"	0.05	分散剤無	20.2
比較例-11	C	6	2	0.2	EBS 0.2	14.4

【0033】

【表5】

	カーボンブラック-A の配合量 (重量部)	分散剤の種類 と配合量 (重量部)	押出成形機の シリンダー温度 (°C)	黒色成形品の 引張り伸び (チヤグ間、%)	顕微鏡による カーボンブラックの観察 (大きいもの、 $\mu\text{m}$ )
実施例-13	0.2	EBS 0.2	285	25.7	1 $\mu\text{m}$ 以下で、均一に 分散
実施例-14	0.2	"	275	24.2	同 上
実施例-15	"	"	265	22.5	たまに2~5 $\mu\text{m}$ の 塊り有り。
比較例-12	"	"	255	13.3	たまに20~30 $\mu\text{m}$ の塊り有り。

## 【0034】

【発明の効果】本発明のポリアミド樹脂成形品は従来のカーボンブラック含有成形品では問題であった伸びの低下がなくなり、従って使用中の折れや割れがなくなり、

また耐侯性が良く、成形品表面が使用中に曇ったり、接触している他の成形品を着色してしまうと云う問題もなくなるので、その有用性が高い。